



TITLE:

膠質系の平衡に就て

AUTHOR(S):

陳, 之霖

CITATION:

陳, 之霖. 膠質系の平衡に就て. 物理化學の進歩 1928, 2(1): 62-80

ISSUE DATE:

1928-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/45834>

RIGHT:

膠質系の平衡に就て

陳 之 霖

膠質系は近年盛に研究されて居るがこれに關する知識は尙甚だ不完全である。膠質系が如何にして生成し如何に變化し而して如何なる平衡を保つて存在して居るかと云ふ様な問題に就て一般的法則を立てる事は難しい問題である。然しこの平衡に關する法則は膠質系を研究する上から見れば誠に重要な問題と考へられなければならぬ。これに關する論説は勿論澤山有り且色々の立脚點から論じられてゐるが、今こゝには主として Tolman (1) 及び Rice (2)(3) の論文即ち相則の考へを立脚點として自由エネルギーを考へて論じたものを紹介し様と思ふ。

Tolman は主に分散度の低い分散系に就て論じて居たが Rice は更に Tolman の考を擴張して分散度の高いもの即ち膠質系に就て論じたのである。

Tolman が誘導した平衡法則

普通の相則では一つの相が幾つかの部分に分れても其の系の平衡に影響が無いと思はれるから此等は何時とも一つの相と見られる。例へば一つの氷の相が幾つかの塊に分れても矢張此等是一个の相と見られるのである。然し分散系の平衡を論ずる場合は Tolman の考へによると一つの相が幾つかの部分即ち Region に分れる場合では相の代りに Region と云ふ項を入れなければならぬ。一つの Region の内部に於ては其の組成が均一である。若しも二つの Region が熱力學的に同一の性質を有する物質を含めばこの二つの Region が同じ相に屬して

居ると云はれるが又二つの Region が熱力學的性質に於て同一でない物質を含んでゐても此の系を決定する變數を等溫的且つ連續的に變化する事によつて此等の Region を同一にする事が出来れば此等の Region は矢張同じ相に屬して居ると言はれるのである。

今先づ成分 c , Region r を有する分散系の變數を考へて見ると、分散系の平衡を保つ條件は、各違ふ Region に屬して居る各成分が相等しい自由エネルギーを持つ事を要する故に cr 個の變數を有する事になる。一つの Region の組成は $(c-1)$ の成分の濃度によつて決められるから濃度による變數は皆で $(c-1)r$ 個を有す、又此の系の平衡を決定する爲に更に v の變數を要するとすれば變數の總數は $cr+(c-1)r+v$ である。次に此等の變數によつて出来る方程式の數を考へて見ると cr 個の自由エネルギーが他の變數の函數で表はし得る爲に出来る方程式の數は cr 個である。各 Region の中の或る成分の自由エネルギーが他の Region の中の同じ成分のそれと相等しい爲に出来る方程式の數は $c(r-1)$ である。故に方程式の總數は $cr+(r-1)c$ である。此の分散系の自由度を f とすれば f は、

$$f = \{cr + (c-1)r + v\} - \{cr + c(r-1)\}$$

$$f = c - r + v \dots \dots \dots (1)$$

此は Tolman が誘導した分散系の平衡に関する式であるが其の特別の場合として若しも Region (r) と相 (p) との數が等しく變數 v が温度と壓力の二つを取る事が出来れば (1) 式は

$$f = c - r + v = c - p + 2$$

即ち再び普通の相則の式になるのである。

合同の Region を有する分散系

成分 c , Region $(r+r_1)$ の分散系に於て $(r+r_1)$ 個の Region の中で r 個

(64)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

だけが他の r 個の中の孰れかのものと合同 (Identical) である場合に如何なる關係が成立するかを論ずるに當り先づ此の場合にある變數を考へて見ると前述の場合と同じく自由にエネルギーによりて $c(r+r_i)$ の變數を有し各 Region を決定する各成分の濃度によつて $(c-1)(r+r_i)$ の變數を有す。其の他に此の分散系の自由エネルギーを決定する爲に r の Region に對して v の變數を有し r_i のものに對して v_i を有するとすると變數の總數は

$$c(r+r_i)+(c-1)(r+r_i)+(v+v_i)$$

である。更に出来る方程式を考へて見ると r_i 個の Region の組成を決定する濃度は $(c-1)r_i$ であつて、此等が r 個の Region の中の或るものと相等しい事によつて出来る方程式の數は $(c-1)r_i$ である。 r_i の Region の状態を決定する v_i の變數は r のものを決定するものの孰れかのものと相等しい事によつて出来る方程式は v_i で、 $c(r+r_i)$ の自由エネルギーは他の變數の函數で表し得る爲に出来る方程式は $c(r+r_i)$ である。一つの Region の各成分の自由エネルギーが他の $(r+r_i-1)$ のものと相等しい爲に $c(r+r_i-1)$ の方程式が出来るが其の中の cr_i 個は重複してゐる故に出来る方程式は $c(r-1)$ である。故に方程式の總數は

$$\{(c-1)r_i+v_i+c(r+r_i)+c(r-1)\}$$

此の分散系の自由度を f とすれば f は

$$f = \{c(r+r_i)+(c-1)(r+r_i)+(v+v_i)\} - \{(c-1)r_i+v_i+c(r+r_i)+c(r-1)\}$$

$$\therefore f = c - r + v \dots \dots \dots (')$$

即ち合同 Region は無關係と見てもよいと云ふ簡單なる結果を表すものである。然し此の合同 Region の數が非常に多くなる場合は其の濃度によつて自由エネルギーの上に影響を與へるから其の際は此の濃度を一つの變數として取つて v の中に入れるとよい。

若し一つの相の中の Region が皆合同である場合は Region r は相の數 p と同一になつて f は

$$f = c - p + v$$

不合同 (Non-identical) の Region を含む分散系

Tolman は又分散系に一つの相が多くて合同でない Region を含む場合を考へて幾つかの新しい關係を見出した。例として先づ單一成分系に就て考へて見やうと思ふ。既に平衡を保てる分散系に或る既有なる相に屬する新しき Region を入れる時に若しも此の Region が他の既有なる Region と不合同であつて而も一つだけの異なる變數を有するならば此の變數を連續的に變化する事によつて結局合同の Region になるであらう。故に單一成分系に於て一つの不合同の Region を平衡させやうと思へば少くとも二つの異なる變數を要するのである。

例へば二つの水の Region が水蒸氣で接觸させる場合に若しも一方の壓力が他方よりも大とすればそれだけでは平衡を保つ事が出来なくて壓力の小さい方が蒸發して壓力の大きい方に移り行くのである。併しもう一つの變數例へば水面の高さも異なる場合は平衡を保たせる事が出来る。

二成分系を平衡させる條件は何れの Region の各成分の自由エネルギーも他の Region の各成分の自由エネルギーと相等しい事を要する。今同じ相の物質を含む一つの Region の一つの變數を變化する時に相變らず其の二つの成分の自由エネルギーを第二の Region の二つの成分のそれと等しくする爲には少くとももう二つの變數を變化しなければならぬ。故に二成分分散系の同じ相に屬する各 Region を平衡させる爲には必ず合同であるかさうでなければ一つの Region に對して少くとも三つの異なる變數を要する。更に一般に述べると c 成分系

(66)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

に於いて一つの不合同の Region を他の Region と平衡させるには此の Region の c 個の成分の自由エネルギーを他の Region の c 個の成分の自由エネルギーと等くするに少くも $(c+1)$ 個だけの異なる變數を要す。然し變數として此の不合同の Region の組成を決定する $(c-1)$ 個の濃度があるから其の他にもう二つの異なる變數を與へれば充分である。

上述した平衡法則 $f=c-r+v$ を應用して同じ相の不合同の Region を含む分散系を論じて見やう。成分 c , 異なる相に屬する凡ての Region r_d , 變數 v_d と云ふ分散系があるとすると其の自由度 f は

$$f=c-r_d+v_d$$

である。其の平衡を亂さずに既有なる r_d 個の Region と同じ相に屬する不合同の新しい Region r_s を入れて其によつて増して來た變數を v_s とすると此の分散系の自由度は

$$f=c-(r_d+r_s)+(v_d+v_s)$$

而して $r_s=2r_d$ である故に

$$f=c-r_d+v_d+r_s \dots\dots\dots (3)$$

即ち自由度は新しく増した不合同 Region と同數だけ増すと云ふ結果を表す。

高度分散系 (Dispersed System) の平衡

Pavlov (4) の究明した説によると分數度が非常に高くなると分散相及び分散媒の自由エネルギーは其の分散系の分散度及び分散相の濃度に影響される。故に上述した平衡法則を高度分散系に應用して其の平衡を論じやうと思へば先づ高度分散系の自由エネルギーに就て考へて見なければならぬ。

高度分散相の自由エネルギー 分散相と分散媒の界には表面張

—(紹介)—

力が作用して居るから分散相即ち粒子の自由エネルギーは第一に其の表面の凹度即ち粒子の大きさによる。分散系の一つの Region の容積を v , 表面積を s とすれば吾々は其の比 $\rho = -\frac{\partial s}{\partial v}$ を分散度と稱す。若し此等の Region の中に比容積 \bar{v} なる一つの成分を極めて徐々に入れると一瓦による表面積の増加は $\bar{v} \partial s / \partial v = \rho \bar{v}$ であつて σ を表面張力とすると一瓦を入れることによつて爲された仕事は $\bar{v} \rho \sigma$ である。此れを \bar{v} と $\rho \sigma$ との二つの項に分けると $\rho \sigma$ は單位容積を増す時に要する仕事であつて此を壓力と考へる事が出来る。故に一つの成分の部分自由エネルギー F は

$$F = F_0 + \bar{v} \rho \sigma \dots \dots \dots (4)$$

F は此の成分が分散しない前の自由エネルギーを表はすから此は明に分散相の組成を決定する濃度 ($c_1, c_2, c_3, \dots, c_{n-1}$) によるものである。 \bar{v} は殆ど常數であつて ρ は分散度であるから獨立變數である。表面張力 σ は分散相の組成 ($c_1, c_2, c_3, \dots, c_{n-1}$) と分散媒の組成 ($c'_1, c'_2, c'_3, \dots, c'_{n-1}$) により又粒子の大きさ即ち分散度 ρ と其の周圍に存する粒子の引力即ち單位容積中に存する粒子の濃度 C_D にもよるのである。故に分散相の各成分の部分自由エネルギーを獨立變數の函數として表はせば

$$F = f(c_1, c_2, \dots, c_{n-1}, c'_1, c'_2, \dots, c'_{n-1}, \rho, C_D, p, T) \dots \dots (5)$$

C_D は通常非常に小さい數である爲に此を無視する事が出来る。

分散媒の自由エネルギー 分散媒の自由エネルギーは其の組成 ($c'_1, c'_2, c'_3, \dots, c'_{n-1}$) による事は明であるが實驗された事實(5)によると分散相の濃度 C_D は滲透壓を起す故に分散媒の自由エネルギーは又此の C_D による事も明である。Van't Hoffの法則によると此の滲透壓は分散相の物質に無關係である。故に分散媒の自由エネルギーは次

(88)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

の函数で表はす事が出来る。

$$\bar{F}' = f(c'_1, c'_2, c'_3, \dots, c'_{n-1}, C_D, p, T) \dots \dots \dots (6)$$

此の分散媒の自由エネルギーも亦分散相に關する故に此を一層完全に表はさうとすれば分散相と同じ函数で表す事が出来る。

$$\bar{F}' = f'(c_1, c_2, \dots, c_{n-1}, c'_1, c'_2, \dots, c'_{n-1}, \rho, C_D, p, T) \dots \dots \dots (7)$$

異なる粒子間の平衡。單一成分系の場合は上述の(5)式から見れば其の成分の自由エネルギーを表す變數の中で各粒子によつて變化し得る變數は ρ と組成だけであつて他の變數例へば壓力、溫度、分散媒の組成等は各 Region に就て共通である。併し前述した理論によると一つの合同でない Region を他の Region と平衡させるには組成を表はす濃度の他に更に二つ宛の異なる變數を要するが、今これが一つしか得られない故に其の結果として高度分散系が眞の平衡に達する場合は其の粒子の大きさは必ず全體を通じて同じでなければならない。

上述の理論は單一成分系に限つて説明されるもので多くの成分を有する場合は更に他の方面から吟味する必要がある。前の(4)式を ρ に就て微分すると

$$\frac{dF}{d\rho} = \frac{dF_0}{d\rho} + \bar{v}\sigma + \bar{v}\rho \frac{d\sigma}{d\rho} + \rho\sigma \frac{d\bar{v}}{d\rho} \dots \dots \dots (8)$$

此の式を吟味して見ると、第二項 $\bar{v}\sigma$ が最も重要なもので他の三つの項は殆ど皆此れに對して無視してもよいから次の様な形に書直す事が出来る。

$$\frac{dF}{d\rho} = \bar{v}\sigma \dots \dots \dots (9)$$

此の式を見ると自由エネルギーの變化は主として表面張力によるもので若し表面張力 σ が正であれば粒子の小さい方即ち分散度 ρ の大きい方が大きい粒子よりも割合大なる自由エネルギーを有して不

安定となり蒸發によつて徐々に消滅するが大きい粒子が割合小さい自由エネルギーを以て居るから安定度が益々大きくなるのである。此れに反してσが負である場合は小さい粒子が大きくなつて大きい粒子が段々小くなり結局同じ大きさになつて始めて平衡になるのである。

斯かる考へによる高度分散系の平衡は單一成分系でも多くの成分を有するものでも平衡に達する際には其の粒子の大きさは必ず同一であると云ふ面白い結果になつた。事實限外顯微鏡で膠質系の粘子の大きさを見ると殆ど同一である事は一般に認められる所である。

平衡法則の應用

Tolmanは上述の平衡法則を膠質系に應用して多くの面白い事實を説明して居る。先づ例として正なる表面張力を持つ一成分系に就いて説明すると氷の非常に小さい粒子と水とが接觸して居る場合はPavlov (6) の實驗によれば壓力が一定であれば其の融解點は常に粒子の大きさによつて決定される。此の場合は成分は1でRegionは氷のRegionが總て合同であるから水と合せて2である。變數は壓力溫度及び分散度の三者であつて此等のものを $f=c-r+v$ と云ふ式に入ると自由度 f は2になつて壓力が一定ならば自由度は1になるから融解點が分散度によつて決定される事實がよく説明されるのである。

次に二成分系例へば鹽が分散相としてその非常に小さい粒子が飽和溶液と接觸する場合は成分は2, Regionも2, 變數は前と同じく3であつて其の自由度は3である。事實上 Ostwald (7) 及び Hulett (8) の實驗によると壓力と溫度が一定ならば其の鹽の濃度は何時も其の粒子の大きさによつて決定される事は善く以上の理論と一致して居ると思はれる。

(70)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

Tolman は更に此の平衡法則を膠質系に應用して多くの現象を説明した。

Rice の相則

Rice は膠質系に對して次の様な一般的相則の式を提出した。

$$f = 1 - r + c + nr + v - e \dots \dots \dots (10)$$

茲に f は自由度, r は Region, c は成分, n は各 Region の共通なる變數, v は少數或は特別なる Region に限る變數, e は特別なる場合に限つて與へられる方程式, 1 は分散系全體に共通なる變數即ち溫度によるものである。此の式の導き方は Tolman と似てゐるが其の特徴は別に合同 Region の考を入れなくても膠質系に應用される事である。Rice も又此の相則を電荷のある膠質系と無いものとに應用して膠質系に於ける粒子の大きさは矢張均一である結果を見出した。

膠質系の平衡の安定度

上述した相則に従へばコロイド粒子を任意の大きさに固定する事が出来るが併し總べての場合に亘つて皆が必ずしも安定ではない。故に次に安定度に関して論じて見やうと思ふ。

自由エネルギーから考へると極大の状態にあれば不安定で極小の状態にあれば安定である。即ち一次の無限小なる變位を與へる時に自由エネルギーの變化が零であつて二次の無限小なる變位を與へる時に自由エネルギーの變化が負である場合は不安定であり、一次の無限小なる變位を與へる時に自由エネルギーの變化が零であつて二次の無限小なる變位を與へる時に自由エネルギーの變化が正であれば安定である。斯様な極小な自由エネルギーを示す所は一つの系に幾つもあるが Rice は此等を Temporary Stable と名付けて此等の極小の中の最も小さい極小を Permanent Stable と名付けた。Permanent Stable な

點では本當に安定を保たれるが Temporary Stable は善く平衡を保つ事が出来ないのである。

膠質系に於て無限小なる變位を考へる時に次の様な三種の變化を考へる事が出来る。(1)分散相の物質が分散媒に變化するか或は分散媒の物質が分散相に變化するもので此を(粒子-溶液)の變化と云ふ。(2)粒子と粒子の間の物質が互に變化して粒子の数が變化しないもの即ち(粒子-粒子)の變化である。(3)粒子間の物質が互に變化して更に粒子の数を變化するもので吾々は此を(粒子-密度)の變化と云ふ。膠質系の安定度を論ずる時は必ず此の三種の變化を考へなければならない。Rice は此等の變化に對して次の様な三つの前提を假定した。(1)最初と最後の状態が同じ成分を有する事。(2)總べての變化は皆可逆的である事。(3)膠質粒子が皆同一の大きさを有する事。斯かる方法によつて研究して第一と第二の變化をする時に極小の自由エネルギーを表はす時は Temporary Stable であつて更に第三の變化も亦極小の自由エネルギーを示す場合は Permanent Stable である。

粒子-粒子の變化

粒子-粒子の變化が起る場合に其の成分の全體が變化するでなくて先づ其の一つの成分が變化する場合を論じて見やう。

F_i を第 i 粒子の自由エネルギーとし。便利の爲に一つの粒子の組成及び表面張力以外の他の變數は皆他の粒子のものと同じとする。更に m_{ij} を第 i 粒子の第 j 成分の質量とし、 v_i と s_i を夫々其の容積及び表面積とする。上述した理論によると此の系の安定の條件は二次の無限小なる變化を與へる時に全自由エネルギーの變化即ち $\sum_i \delta F_i$ が正數になることである。此れを Maclaurin の二次式で表すと

$$\sum_i \delta F_i = \sum_i \frac{\partial F_i}{\partial m_{ij}} \delta m_{ij} + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 F_i}{\partial m_{ij}^2} (\delta m_{ij})^2$$

—(紹介)—

(72)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

總ての粒子が皆合同である様に考へて居るから i を除去し $\frac{\partial F}{\partial m_j}$ を外に出すと

$$\Sigma \delta F = -\frac{\partial F}{\partial m_j} \Sigma \delta m_j + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 F}{\partial m_j^2} \Sigma (\delta m_j)^2$$

成分の總量が變らない爲に $\Sigma \delta m_j = 0$ 即ち上式の第一項は零であり、 $(\delta m_j)^2$ は平方したものであるから常に正數である。故に安定の條件は $\partial^2 F / \partial m_j^2$ が正であることである。前提に従へば v と s は m_j の函數であるから此等で變數を變化すると

$$\frac{\partial^2 F}{\partial m_j^2} = \frac{\partial}{\partial m_j} \left(\frac{\partial F}{\partial v_j} \frac{\partial v}{\partial m_j} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial v_j^2} \left(\frac{\partial v}{\partial m_j} \right)^2 + \frac{\partial F}{\partial v_j} \frac{\partial^2 v}{\partial m_j^2} > 0 \dots\dots (11a)$$

$$\text{或は } \frac{\partial^2 F}{\partial m_j^2} = \frac{\partial}{\partial m_j} \left(\frac{\partial F}{\partial s_j} \frac{\partial s}{\partial m_j} \right) = \frac{\partial^2 F}{\partial s_j^2} \left(\frac{\partial s}{\partial m_j} \right)^2 + \frac{\partial F}{\partial s_j} \frac{\partial^2 s}{\partial m_j^2} > 0 \dots\dots (11b)$$

茲に v, s を v_j, s_j で表はしたのは第 j 成分の唯一獨立變數を意味するものである。 $\partial F / \partial s_j$ は第 j 成分による表面張力で、 $\partial F / \partial v_j$ は此の表面張力による壓力 p_j と考へる事が出来る。

若しも第 j 成分の分容積が常數ならば (11a) の第二項が無くなつて且つ $\left(\frac{\partial v}{\partial m_j} \right)^2$ が正數であるから安定の條件は

$$\frac{\partial^2 F}{\partial v_j^2} = \frac{\partial p_j}{\partial v_j} > 0 \dots\dots (12)$$

言ひ換へると安定の條件は粒子の中の一つの成分が急に増せばその溶解度も亦増す事を要する。さうでなければ粒子の小さいものは益々小さくなり大きいものは益々大きくなつて安定が出来ない。

以上は只だ一つの成分に就て考へたが Rice は更に粒子の組成が變らない即ち各成分が同じ割合で變化する事を前提として粒子と粒子とが全體として互に變化する場合に就いて論じた。

F を一つの粒子の自由エネルギー、 m を其の全質量、 v を其容積、 s を其の表面積、 γ を其の表面張力、 p を γ による壓力とすると前の場

—(紹介)—

合と同じ導き方によつて安定の條件として次の不等式を得る。

$$\frac{\partial p}{\partial v} \left(\frac{\partial v}{\partial m} \right)^2 + p \frac{\partial^2 v}{\partial m^2} > 0 \dots\dots\dots (13a)$$

$$\frac{\partial \gamma}{\partial s} \left(\frac{\partial s}{\partial m} \right)^2 + \gamma \frac{\partial^2 s}{\partial m^2} > 0 \dots\dots\dots (13b)$$

incompressibility の條件を入ると安定の條件は

$$\frac{\partial p}{\partial v} > 0 \dots\dots\dots (14)$$

併し茲では粒子の全體が變化する事を考へて居るから前の場合と同様な説明は出来ない。

Rice は更に一つの膠質系に數種の大きさの粒子が存在する場合に就て考へたが併し若し其の大きさが違へば其の單位質量の含む自由エネルギーが違ふ爲に大きい自由エネルギーを持つ粒子は必ず其の大きさを割合小さい自由エネルギーを持つ粒子の大きさになるまで變化して其の自由エネルギーを放出するであらう。故に實際上は多くの大きさの異なる粒子は Permanent Stable を保つ事が出来ないのである。

粒子密度間の變化

膠質系が Permanent Stable であるか否かと云ふ條件を見出すには粒子・粒子の變化を考へる他に更に粒子密度の變化を考へなければならぬ。此處では總ての粒子が皆質量 m を持つ或る特有の大きさから變化し初めると考へる。此等の粒子 m を完全に或る標準状態になるまで變化させる際に失ふ自由エネルギーを F とし標準状態から質量が m' になつて而も元の組成を持つものになるまでに得られる自由エネルギーを F' とする。變化する前後に於て全質量が變らないとすると粒子の密度が變る。此の際には粒子と溶液間の平衡は考へて居ないが更に其の組成を少し變化させると粒子と溶液の平衡も成立つ事が出来

(74)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

る。 m と云ふ状態から m' と云ふ状態に變化する時の質量の變化 δm を一次の無限小とすれば m' から平衡に達する迄の質量の變化は二次の無限小である。質量の變化による自由エネルギーの變化は一般に其の次数が同じである爲に極大と極小の位置を探すだけならば第二段の變化を無視しても差支がないが極大と極小を見分る時は更に二次の無限小を考へる必要がある故に其れを無視する事が出来ない。

總ての粒子を除去する時に失ふ全自由エネルギーは

$$\Sigma F = \Sigma (F/m)m$$

F/m は各粒子に就て同一である故に

$$\Sigma F = F/m \Sigma m$$

總べての粒子を回復させる時に得られる自由エネルギーは

$$\Sigma F' = \Sigma (F'/m')m' = F'/m' \Sigma m'$$

自由エネルギーの變化した全量は

$$\delta \Sigma F = \Sigma F' - \Sigma F = \frac{F'}{m'} \Sigma m' - \frac{F}{m} \Sigma m$$

である。 $m' - m$ を δm とし $\frac{F'}{m'} - \frac{F}{m}$ を $d\left(\frac{F}{m}\right)$ とする。 $\Sigma m = \Sigma m'$ なる故に

$$\delta \Sigma F = \left(\delta \frac{F}{m} \right) \Sigma m = \left(\frac{\partial F / \partial m}{m} \delta m - \frac{F}{m^2} \delta m \right) \Sigma m$$

故に Permanent Stable の必要條件として次の關係がある。併しこれだけでは尙不充分である。

$$\frac{\partial F / \partial m}{m} - \frac{F}{m^2} = 0 \dots \dots \dots (15)$$

此の $\partial F / \partial m$ と云ふ項を分解して考へると二段に分ける事が出来る。一つは粒子の數即ち密度の變化によるもので、今一つは粒子の表面張力による壓力 p に對して爲される仕事によるものである。若し膠質

溶液の濃度が非常に小さい場合は前者は無視されて後者は粒子の容積の變化によるものであるから相變らず残る。此の第二段の考へに従へば $\partial F/\partial m = p \partial v/\partial m$ になつて此を (15) 式に代入すれば Permanent Stable の必要條件は

$$\frac{p}{m} \frac{\partial v}{\partial m} - \frac{F}{m^2} = \frac{p}{m} \frac{\partial v}{\partial m} - \frac{\int_0^v p dv}{m^2} = 0 \dots\dots\dots (16)$$

になる。然し果して極小であるか極大であるかと云ふ事を見分けるにはもう一度微分して見なければならぬ。

前述の理由によると普通の場合はもう一度微分を取つて見ても無駄である故に特別な場合として分散相と分散媒が互に溶けない場合に就て考へると (15) 式をもう一度微分すれば宜い筈である。

$$\begin{aligned} \frac{\partial \left(\frac{\partial F/\partial m}{m} - \frac{F}{m^2} \right)}{\partial m} &= \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} - 2 \frac{\partial F}{\partial m} \frac{1}{m^2} + 2 \frac{F}{m^3} \\ &= \frac{\partial^2 F}{\partial m^2} - \frac{2}{m} \frac{\partial \left(\frac{F}{m} \right)}{\partial m} > 0 \dots\dots\dots (17) \end{aligned}$$

$\frac{\partial F/m}{\partial m}$ は上述の必要條件として零である。故に (15) と組合して Permanent Stable の必要且つ充分なる條件として次の關係を得る。

$$\frac{\partial F/\partial m}{m} - \frac{F}{m^2} = 0 \qquad \frac{\partial^2 F/\partial m^2}{m} > 0 \dots\dots\dots (18)(19)$$

Incompressibility の條件 $\frac{\partial v}{\partial m} = \frac{v}{m}$ を (18)(19) 式に入れると

$$\frac{p}{v} - \frac{\int_0^v p dv}{v^2} = 0 \qquad \frac{\partial p/\partial v}{v} > 0 \dots\dots\dots (20)(21)$$

コロイドの凝結に関する理論

膠質系に於て質量の大きい粒子が極小の自由エネルギーを有する

(76)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

ならば膠質の状態が不安定であつて凝結したものが安定である。故に凝結を論ずる際に安定度に関する理論を應用する事が出来る。之に就て Rice は二つの方面に分けて論じて居る。

電荷を持つ場合

上述の安定度に関する理論を應用し得る爲に先づ前提として膠質溶液の濃度が非常に小さく分散相と分散媒が互に溶けず其の粒子が incompressibility の性質を有するとして論ずる。

コロイドが鹽類溶液の中に分散して電荷を持つ粒子が electric double layer に包まれて居り、而して double layer の間の距離 h は粒子の半径 a に對して無視されるものとする、粒子の全電荷を q とすれば

$$q = ka^2 \dots\dots\dots (22)$$

a は粒子の半径 k は鹽の濃度による表面密度に関する常數である。粒子と溶液との間の電位 ϕ は

$$\phi = \frac{q}{Ka} - \frac{q}{K(a+h)}$$

h は Electric double layer 間の距離又は鹽の溶液の濃度によるもので K は透電係數である。 h を a に對して無視すると。

$$\phi = \frac{qh}{Ka^2} \dots\dots\dots (23)$$

$$(22) \text{ と } (23) \text{ 式から } kh = K\phi \dots\dots\dots (24)$$

電荷による壓力 p_e は

$$P_e = -\frac{q^2}{8\pi Ka^4} + \frac{q^2}{8\pi K(a+h)^4}$$

更に h を a に對して無視すると

$$P_e = -\frac{q^2 h}{2\pi Ka^5} \dots\dots\dots (25)$$

—(紹介)—

$$(22) \text{ 式と } (25) \text{ 式から } P_e = -\frac{k^2 h}{2\pi \lambda a} \dots\dots\dots (25a)$$

電荷を持たない場合に表面張力による壓力を P_i とすると

$$P_i = 2\gamma_0/a$$

故に全壓力 P は

$$P = P_e + P_i = \frac{2\gamma_0}{a} - \frac{k^2 h}{2\pi K a} \dots\dots\dots (26)$$

此等をもう少し一般的に表はすと

$$P_e = \frac{k^2 h f_2(a)}{2\pi K a} \quad \gamma_0 = \gamma_0^* f_1(a)$$

γ_0 は大きい粒子が電荷を持たない時の表面張力、 $f_1(a)$ と $f_2(a)$ は勿論 h と h に無關係な函數である。膠質粒子の形を球狀と假定して以上の關係を (20) 式に入れると

$$P - \int_0^a P dv = \frac{2\gamma_0^*}{a} - \frac{k^2 h}{2\pi K a} - \frac{6\gamma_0^*}{a^3} \int_0^a a f_1(a) da + \frac{3k^2 h}{2\pi K a^3} \int_0^a a f_2(a) da \dots\dots (27)$$

茲に $f_1(a)$ と $f_2(a)$ は a が大い時は皆 1 になり a が小さい時は 1 にならない。

故に若し其の下限を吾々が考へて居る範圍の中に固定すると $\int_0^a a f_1(a) da$ と $\int_0^a a da$ の上限は同一である爲に $\int_0^a a f_1(a) da = \int_0^a a da + c_1/6$, 同じく $\int_0^a a f_2(a) da = \int_0^a a da + c_2/6$ と置く事が出来る。 c_1 と c_2 は常數である。此の關係を (27) 式に入れて積分すると

$$P - \int_0^a P dv = -\frac{\gamma_0^*}{a} + \frac{k^2 h}{4\pi K a} - \frac{\gamma_0^* c_1}{a^3} + \frac{k^2 h c_2}{4\pi K a^3} \dots\dots\dots (28)$$

a が非常に大い時は a^3 のある項は無視されて

$$-\frac{\gamma_0^*}{a} + \frac{k^2 h}{4\pi K a} > 0$$

(78)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

$$\frac{k^2h}{4\pi K} < \gamma_0^2 \dots\dots\dots (29)$$

即ち $\frac{k^2h}{4\pi K}$ が γ_0^∞ より小さいと云ふ條件が満足されると凝結が起る此の式から見れば $\frac{k^2h}{4\pi K}$ の内で最も主なるものは吸収されるイオンによる k であつて即ち反對の符號を有する鹽のイオンを吸収すると $\frac{k^2h}{4\pi K}$ が段々に小さくなつて結局 γ_0^2 よりも小さくする事が出来れば凝結が起るのである。然し吸収されるイオンの濃度が大き過ぎると ϕ と k が零を經過して反對の符號に變り凝結の現象を可逆ならしめる事が出来る。故に ϕ には正と負の間に或る一定の限界があるのである。此の凝結に関する臨界電位は Powis の油の乳濁液(9)及び硫化亞砒酸(10)に就ての實驗及び Northrup (11)の多くの實驗記録によつて證明する事が出来る。又 $\frac{k^2h}{4\pi K}$ なる式を見ると k の他に鹽の濃度と關係ある所の h の影響ある事は明である。

凝結の一般的標準

前節には吸収されるイオンを表面張力に對する惟一の影響として論じたが茲で更にもつと一般的な場合即ち電荷を持たない場合に就て論じやうと思ふ。

さて前節と同じ方法で粒子の大きさを變化させる時に自由エネルギーの變化は次の式によつて與へられる。

$$\frac{\partial(\Sigma F_i)}{\partial m_i} = \frac{\partial F_i / \partial m_i}{m_i} - \frac{F_i}{m_i^2} \dots\dots\dots (30)$$

ΣF_i は全系の自由エネルギー、 F_i は一つの粒子の自由エネルギー即ち其を無限小の大きさから Generate させる時に表面張力に向つて爲された仕事、 m_i は其の質量をあらはし 1 を附したものは其の變數が上限に達する特別なる場合を示す。定義により $F_i = \int_0^{v_i} P dv$, v_i は粒子の

—(紹介)—

積で P は其の表面張力 γ による壓力即ち $P = \frac{2\gamma}{a}$ である。 a を粒子の半径とし γ_1 を粒子が非常に大い時の表面張力とすると γ を $=\gamma_1 f(a)$ で表す事が出来る。 故に

$$F_1 = \int_0^{v_1} P dv = \int_0^{v_1} \frac{2\gamma}{a} dv = \int_0^{v_1} \frac{2\gamma_1}{a} f(a) dv = 8\pi\gamma_1 \int_0^{a_1} f(a) a da \dots\dots\dots (31)$$

し a_1 が大きくて又其の下限を我々の考へて居る範囲内に固定する $\int_0^{a_1} a f(a) da$ と $\int_0^{a_1} a da$ の上限が同じである故に

$$\int_0^a f(a) a da = \int_0^{a_1} a da + C = \frac{a_1^2}{2} + C \dots\dots\dots (32)$$

は一つの常數である。 よつて

$$\int_0^{v_1} P dv = 4\pi\gamma_1 a_1^2 + 8\pi C \gamma_1$$

$$\frac{d}{dv_1} \int_0^{v_1} P dv = \frac{2\gamma_1}{a_1} = P_1$$

$$\frac{\partial F_1}{\partial m_1} = P_1 \frac{dv_1}{dm_1}$$

γ_1/m_1 と F_1 の値を (30) 式に入ると

$$\frac{\partial(\Sigma F_1)}{\partial m_1} = \frac{P_1}{m_1} \frac{dv_1}{dm_1} - \frac{\int_0^{v_1} P dv}{m_1^2} \dots\dots\dots (33)$$

$1/dm_1$ を常數と假定し、且 v_1/m_1 に等しいとすると

$$\frac{\partial(\Sigma F_1)}{\partial m_1} = \frac{P_1 v_1}{m_1^2} - \frac{\int_0^{v_1} P dv}{m_1^2} \dots\dots\dots (34)$$

質系に於て凝結したものが安定である條件は粒子の大きが増すとに自由エネルギーが小さくなる事であつて即ち大きい粒子に於ての關係を要する

$$P_1 - \frac{\int_0^{v_1} P dv}{v_1} < 0$$

(30)

(陳之霖) 膠質系の平衡に就て

上に求めた $\int_0^{v_1} P dv$ と P_1 の値を上式に代入すると

$$P_1 - \frac{\int_0^{v_1} P dv}{v_1} = \frac{2\gamma_1}{a_1} - \frac{4\pi\gamma_1 a_1^2 + 8\pi C\gamma_1}{3/4\pi a_1^3} = \frac{-\gamma_1}{a} - \frac{6C\gamma_1}{a^3} \dots\dots\dots(35)$$

a が非常に大きい場合は $8\pi C\gamma_1$ を無視する事が出来る。故に $-\gamma_1/a <$
と云ふ關係を得。即ち

$$\gamma > 0 \dots\dots\dots(36)$$

即ち表面張力が正なる時は凝結し負なる時は分散する意味である。

文 献

- (1) Tolman, J. Amer. Chem. Soc., 35, 307 (1913)
- (2) Rice, J. Phys. Chem., 30, 189 (1926)
- (3) Rice, J. Phys. Chem., 30, 1660 (1926)
- (4) Pavlov, Z. Physik. Chem., 75, 48 (1910)
- (5) Freundlich, "Kapillarachemie" P. 335, P. 402 (1909)
- (6) Pavlov, Z. Physik. Chem., 65, 1 (1908); 74, 562 (1910)
- (7) Ostwald, Z. Physik. Chem., 34, 495 (1900)
- (8) Hulett, Z. Physik. Chem., 37, 335 (1901); 47, 357 (1904)
- (9) Powis, Z. Physik. Chem., 89, 186—212 (1915)
- (10) Powis, J. Chem. Soc., 109, II, 734 (1916)
- (11) Northrup in Bogue's "Theory and Application of Colloidal Behavior",
Vol. I, Chap. III.